



L'invention a pour objet l'utilisation d'une composition comprenant un mélange d'(i) au moins un ester d'acide gras ou d'acide gras alkoxyolé; et d'(ii) au moins un dérivé terpénique, en tant qu'adjuvant améliorant l'efficacité d'une substance active phytosanitaire, notamment herbicide, fongicide, insecticide ou régulateur de croissance.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Licchtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Composition adjuvante à usage phytosanitaire

La présente invention concerne des adjuvants pour produits phytosanitaires, notamment les produits fongicides, insecticides, herbicides ou régulateurs de croissance.

De nombreux produits phytosanitaires sont actuellement disponibles sur le marché. Les utilisateurs sont toutefois perpétuellement demandeurs de traitements plus efficaces.

Une voie pour y parvenir consiste à utiliser des agents auxiliaires qui, mélangés aux produits phytosanitaires, apportent à ces derniers un gain d'efficacité.

Ces agents auxiliaires, globalement appelés « adjuvants » dans ce qui suit, sont typiquement mis en présence de la ou des matières actives à améliorer de deux façons :

- soit ils sont partie intégrante de la préparation phytosanitaire commercialisée, dénommée « spécialité phytosanitaire » dans ce qui suit, et on les appellera alors « coformulant » ;

- soit ils sont ajoutés au moment de l'utilisation à la bouillie de traitement constituée le plus souvent d'un mélange d'eau et d'une spécialité phytosanitaire. Ce mélange extemporané des produits peut se faire dans un ordre variable. Ainsi utilisé, l'adjuvant est appelé « spécialité adjuvante » dans ce qui suit.

La présente invention a pour but de proposer de nouveaux adjuvants du type coformulant ou spécialité adjuvante qui ont la propriété d'accroître l'efficacité des traitements phytosanitaires.

On connaît de FR 91 06753 une composition comprenant du tallate de cuivre associé à des dérivés terpéniques. Dans cette composition, le tallate de cuivre agit en tant qu'agent actif fongicide.

On connaît également de FR 93 15 653 une composition comprenant une huile de pin et un agent tensio-actif en tant d'adjuvant d'une composition ou d'une bouillie herbicide.

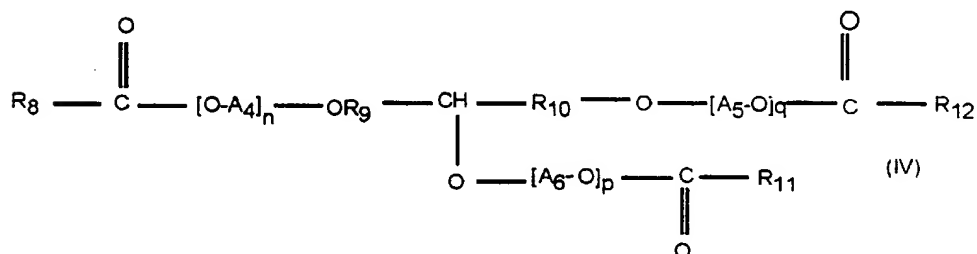
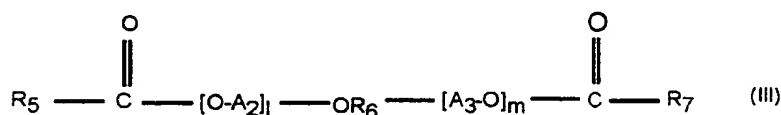
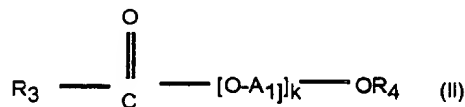
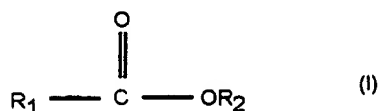
On a découvert à présent que lorsque l'on employait un dérivé terpénique en combinaison avec certains esters d'acides gras, on obtenait un effet de synergie marqué.

L'invention a ainsi pour objet l'utilisation d'une composition constituée d'un mélange d'

- (i) au moins un ester d'acide gras ou d'acide gras alkoxylé ; et d'
- (ii) au moins un dérivé terpénique,

en tant qu'adjuvant améliorant l'efficacité d'une substance active phytosanitaire, notamment herbicide, fongicide, insecticide ou régulateur de croissance.

Les esters d'acide gras de l'invention répondent notamment aux formules générales suivantes :



dans lesquelles R_1 , R_3 , R_5 , R_7 , R_8 , R_{11} et R_{12} identiques ou différents représentent une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée ayant de 10 à 30 atomes de carbone,

- R_2 , R_4 , R_6 , R_9 et R_{10} identiques ou différents représentent une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée ayant de 1 à 11 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone,

- A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 et A_6 identiques ou différents représentent $(CH_2)_2$ ou $(CH_2)_3$ et

- le nombre total de molécules d'oxyde d'éthylène ou de propylène respectivement dans les formules II, III et IV précitées par k , $l+m$, $n+p+q$ est un nombre entier compris respectivement entre 5 et 20, 5 et 30 et 10 et 50.

De préférence, R_1 , R_3 , R_5 , R_7 , R_8 , R_{11} et R_{12} identiques ou différents sont des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés comprenant de 16 à 22 atomes de carbone.

Avantageusement, ces groupes sont insaturés et peuvent contenir au moins une double liaison. On peut citer notamment les acides oléïques, linoléïques et linoléniques.

Des groupes particulièrement préférés sont ceux des acides gras obtenus à partir des huiles de colza, de soja, de tournesol, de maïs, d'arachide, d'olive, de palme, de lin, de carthame, de coton, de sésame, ou à partir du tall-oil.

Des résultats particulièrement intéressants sont obtenus avec des esters alkylés d'acide gras de formule I, dans laquelle R_2 comprend de préférence de 1 à 11 atomes de carbone.

A cet égard, on peut citer les esters méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, butylique, isobutylique, pentylique, hexylique, octylique, octylique ramifié du type éthyl-hexylique et ceux obtenus par condensation avec le décanol.

D'autres esters appropriés sont les esters résultant de la condensation d'un ou plusieurs acides gras tels que définis ci-dessus et d'alcools terpéniques. Comme alcool terpénique, on peut notamment citer le nopol (6,6-diméthyl bicyclo-(3,1,1)-2-heptène-2-éthanol).

Les esters de formule générale I selon l'invention peuvent être obtenus :

- par estérification directe des acides gras avec un alcool monofonctionnel ;
- par transestérification des huiles végétales avec un alcool en présence de l'alcoolate correspondant, par exemple avec le méthanol en présence de méthylate de sodium dans le cas des esters méthyliques.

Les esters de formule générale II, III et IV sont décrits dans FR 2 729 307.

Les composés de formule générale II, III et IV peuvent être préparés comme décrit dans FR 2 729 307.

Les dérivés terpéniques au sens de la présente invention sont des molécules organiques contenant dix atomes de carbone dans leur structure.

Il s'agit donc essentiellement des monoterpènes.

4

Les dérivés terpéniques peuvent être acycliques, monocycliques ou bicycliques.

On peut citer notamment les exemples suivants :

1) les carbures terpéniques :

a) carbures terpéniques acycliques : myrcène, alloöcymène... ;

b) carbures terpéniques monocycliques : dipentène, terpinolène, p-cymène, limonène... ;

c) carbures terpéniques bicycliques : α -pinène, β -pinène ou δ -3-carène... ;

2) les composés suivants :

a - les dérivés oxydés : cinéols ;

b- les alcools terpéniques : bornéol, fenchol, menthanol, terpinéols, géraniol... ;

c - les aldéhydes et les cétones : camphre, fenchone ;

3) les mélanges des produits précédemment cités ;

4) les huiles de pin d'origine naturelle ou de synthèse qui sont définies comme étant des mélanges d'alcools et de carbures terpéniques ; et

5) le tea tree oil (ou huile de *Melaleuca alternifolia*) qui est défini comme étant un mélange d'alcools terpéniques (terpinéno-4-ol, α -terpinéol....), de carbures terpéniques (α et δ -terpinène, p-cymène, limonène...) et de cinéole-1,8.

On préfère tout particulièrement l'huile de pin à 90 % d'alcools terpéniques.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées à titre de compositions adjuvantes à usage phytosanitaire, notamment pour améliorer l'efficacité d'une substance active phytosanitaire herbicide, fongicide, insecticide ou régulatrice de croissance.

Une composition selon l'invention comprend de 80 à 20 % en poids, de préférence de 60 à 40 % en poids du composé (i) et de 20 à 80 % en poids, de préférence de 40 à 60 % en poids du composé (ii).

L'association d'une composition selon la présente invention et d'une substance active fongicide, insecticide, herbicide ou régulatrice de croissance, a pour effet d'augmenter de façon surprenante l'efficacité du traitement, ce qui peut aussi permettre d'utiliser une dose réduite de substance.

Ce dernier point et le fait que les ingrédients de base d'une composition, selon la présente invention, soient des dérivés de produits naturels, vont dans le sens d'un meilleur respect de l'environnement.

Une composition selon l'invention est tout particulièrement efficace pour améliorer les propriétés d'une substance active pénétrante ou systémique, qui agit par absorption à l'intérieur de la plante.

On peut l'employer par exemple avec un produit herbicide à base d'une telle substance agissant par absorption à l'intérieur de la plante. Parmi les familles d'agents herbicides, on peut citer les aryloxyphénoxypropionates, les cyclohexanediones, les diazines, les triazines, les pyridylphényléthers, les tricétones, les carbamates et les dérivés du benzofuranne, et en particulier :

- le phénoxaprop-p-éthyl,
- le quizalofop-éthyl et son isomère D,
- le diflufénicanil, l'ioxynil, le bromoxynil et leurs mélanges,
- le phenmédiphame, l'éthofumésate, le desmédiphame et leurs mélanges,
- le clodinafop propargyl et son mélange avec un agent phytoprotecteur, le cloquintocet mexyl,
- le pyridate,
- la sulcotrione
- la bentazone, l'atrazine et leurs mélanges.

On peut également l'employer avec un produit régulateur de croissance, notamment le chlorméquat chlorure utilisé seul ou en association avec le chlorure de choline.

Une composition selon l'invention peut typiquement être mise en oeuvre de deux manières : sous forme de coformulant ou sous forme de spécialité adjuvante, les deux termes ayant été définis précédemment.

Les spécialités phytosanitaires, telles que définies plus haut contenant un coformulant constitué par un mélange selon l'invention, sont aussi objet de l'invention.

Les spécialités adjuvantes basées sur une composition selon l'invention sont également objet de l'invention. Elles sont constituées d'une composition selon l'invention, à laquelle on a ajouté un ou plusieurs émulsifiants pour permettre à celle-ci de se disperser facilement dans l'eau.

Les émulsifiants peuvent être de type anionique ou non ionique. On peut utiliser par exemple les alkyl phénol éthoxylés, les alcools gras

éthoxylés, les acides gras éthoxylés, les esters d'acide gras éthoxylés et les triglycérides éthoxylés.

Les exemples suivants illustrent l'invention. Les bouillies herbicides ont été préparées en utilisant une spécialité phytosanitaire et une spécialité adjuvante.

Les pourcentages sont exprimés en poids sauf indications contraires.

EXEMPLE 1

Cet essai, réalisé en conditions contrôlées, compare les effets obtenus avec trois bouillies de traitement contenant une même spécialité phytosanitaire et de l'eau, respectivement mélangées avec trois spécialités adjuvantes différentes.

Les trois spécialités adjuvantes contiennent le même émulsifiant (huile de ricin éthoxylé à 18/20 OE), en même proportion (25 % en poids) :

- la spécialité adjuvante B (Adj. B) est constituée d'un mélange d'ester méthylique d'acides gras issus du tall-oil dont la composition est la suivante :

. acide oléique	53,1 %
. acide linoléique	36,8 %
. acides palmitique et stéarique	2,4 %
. acides gras divers (palmitoléique, élaïdique, pinoléique, arachidique...)	7,7 %

et d'émulsifiant.

- la spécialité adjuvante C (Adj. C) est constituée d'un mélange d'huile de pin contenant 90 % d'alcools terpéniques et d'émulsifiant.

- la spécialité adjuvante A (Adj. A) est constituée d'un mélange de 40 % d'adjuvant B et 60 % d'adjuvant C.

La spécialité phytosanitaire herbicide utilisée est le CELIO® de CIBA Protection des Plantes (clodinafop-propargyl + cloquintocet mexyl).

Les pulvérisations s'effectuent à 150 l de bouillie à l'hectare. La mauvaise herbe modèle est l'avoine (*Avena sativa*). L'effet herbicide est

mesuré par la masse de matière sèche des plantes 10 jours après le traitement.

Les doses de CELIO® appliquées sont respectivement de 0,005 - 0,015 - 0,044 - 0,13 - 0,4 et 1,2 l/ha.

Les doses des adjuvants (Adj. B, Adj. C et Adj. A) sont de 0,5 l/hl.

Dans les figures 1 et 2, les courbes illustrent l'ensemble des réponses à des doses variables de spécialité phytosanitaire.

- sur la figure 1, sont représentées les trois courbes obtenues avec les trois bouillies de traitement, ne se différenciant que par la spécialité adjuvante.

Les doses permettant d'obtenir 50 % d'inhibition (I_{50}) sont respectivement :

- bouillie contenant Adj. B = $0,044 \pm 0,017$ l/ha
- bouillie contenant Adj. C = $0,014 \pm 0,006$ l/ha
- bouillie contenant Adj. A = $0,007 \pm 0,003$ l/ha

- sur la figure 2, est ajoutée la courbe d'additivité, calculée à partir des courbes correspondant aux traitements contenant les Adj. B et Adj. C.

Pour ce modèle de calcul, on utilise le modèle d'additivité de doses et on prend en compte le rapport de Adj. B et Adj. C dans le mélange Adj. A, c'est-à-dire respectivement 0,4 et 0,6.

La figure 2 indique les positions relatives de la courbe d'additivité et de la courbe de réponse du traitement contenant l'Adj. A.

La courbe de réponse est décalée vers les faibles doses par rapport à la courbe d'additivité, ce qui traduit l'effet de synergie.

EXEMPLE 2

Evaluation de l'intérêt de différentes spécialités adjuvantes en association avec PUMA S® de AGREVO (fénoxaprop-p-éthyl) sur vulpin (*Alopecurus myosuroides*).

Les essais ont été réalisés en serres sur plantes en pots avec semis des adventices. Le traitement herbicide a été effectué au stade 2-4

feuilles des adventices. A la fin de l'essai, le vulpin a été coupé pour pesée de la matière fraîche.

Les résultats sont indiqués au tableau I ci-après.

TABLEAU I

HERBICIDE (dose)	ADJUVANT (dose)	Poids de la matière fraîche
PUMA S (0,6 l/ha)	-	0,54 g
PUMA S (0,4 l/ha)	-	4,71 g
PUMA S (0,3 l/ha)	-	8,30 g
PUMA S (0,3 l/ha)	HP (1 l/ha)	2,30 g
PUMA S (0,3 l/ha)	ESTER 1 (1 l/ha)	4,19 g
PUMA S (0,3 l/ha)	ESTER 2 (1 l/ha)	2,31 g
PUMA S (0,3 l/ha)	ESTER 3 (1 l/ha)	2,67 g
PUMA S (0,3 l/ha)	ESTER 4 (1 l/ha)	3,82 g
PUMA S (0,3 l/ha)	HP (0,5 l/ha) + ESTER 1 (0,5 l/ha)	0,45 g
PUMA S (0,3 l/ha)	HP (0,5 l/ha) + ESTER 2 (0,5 l/ha)	0,40 g
PUMA S (0,3 l/ha)	HP (0,5 l/ha) + ESTER 3 (0,5 l/ha)	1,34 g
PUMA S (0,3 l/ha)	HP (0,5 l/ha) + ESTER 4 (0,5 l/ha)	1,50 g

HP : huile de pin contenant 90 % d'alcools terpéniques + émulsifiant (dans les proportions 75/25)

ESTER 1: ester méthylique d'acides gras issus du tall-oil + émulsifiant (dans les proportions 75/25)

ESTER 2 : ester butylique d'acides gras issus du tall-oil + émulsifiant (dans les proportions 75/25)

ESTER 3 : ester isobutylique d'acides gras issus du tall-oil + émulsifiant (dans les proportions 75/25)

ESTER 4 : ester éthyl hexylique d'acides gras issus du tall-oil + émulsifiant (dans les proportions 75/25)

Ces différentes spécialités adjuvantes ont été formulées en ajoutant un nonyl phénol éthoxylé à 9/10 OE comme émulsionnant.

Ces résultats montrent un effet de synergie très marqué lorsqu'on utilise un mélange d'un dérivé d'acide gras et d'huile de pin, selon

l'invention, notamment lorsque le dérivé d'acide gras est un ester méthylique ou butylique.

Dans les exemples 3 à 8 qui suivent, la spécialité adjuvante A (Adj. A) est constituée d'un mélange d'ester méthylique d'acides gras issus du tall-oil, d'huile de pin contenant 90 % d'alcools terpéniques et d'huile de ricin éthoxylée à 18/20 OE (dans les proportions 30/45/25).

EXEMPLE 3

Evaluation au champ de l'efficacité de la spécialité adjuvante A (Adj. A) en association avec PUMA S® sur les vulpins en culture de blé tendre d'hiver.

Les résultats sont rapportés au tableau II ci-après.

TABEAU II

HERBICIDE (dose)	ADJUVANT (dose)	Efficacité visuelle sur vulpins T + 46 j
PUMA S (1,2 l/ha)		53,33 %
PUMA S (1,2 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	73,33 %
PUMA S (0,9 l/ha)		36,67 %
PUMA S (0,9 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	53,33 %
PUMA S (0,6 l/ha)		23,33 %
PUMA S (0,6 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	53,33 %
PUMA S (0,3 l/ha)		13,33 %
PUMA S (0,3 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	40,00 %

Culture non traitée : 60 vulpins/m²

EXEMPLE 4

Evaluation au champ de l'efficacité de la spécialité adjuvante A (Adj. A) en association avec CELIO® sur les vulpins en culture de blé tendre d'hiver.

Les résultats sont rapportés au tableau III ci-après.

TABLEAU III

HERBICIDE (dose)	ADJUVANT (dose)	Efficacités visuelles sur vulpins		
		T + 17 j	T + 34 j	T + 50 j
CELIO (0,60 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	45,00 %	98,75 %	100 %
CELIO (0,60 l/ha)		65,00 %	99,00 %	100 %
CELIO (0,45 l/ha)		43,75 %	98,00 %	100 %
CELIO (0,45 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	57,50 %	98,00 %	100 %
CELIO (0,30 l/ha)		36,25 %	98,00 %	96,00 %
CELIO (0,30 l/ha)		62,50 %	99,00 %	99,75 %
CELIO (0,15 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	26,25 %	62,50 %	53,75 %
CELIO (0,15 l/ha)		58,75 %	99,00 %	98,25 %

Culture non traitée : 303 vulpins/m²

EXEMPLE 5

Evaluation au champ de l'efficacité de la spécialité adjuvante A (Adj. A) en association avec LENTAGRAN® de SANDOZ AGRO (pyridate), MIKADO® de SOPRA (sulcotrione) ou LADDOK® de BASF France (bentazone + atrazine) contre les dicotylédones et dicotylédones + graminées en culture de maïs.

Les résultats sont rapportés au tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

HERBICIDE (dose)	ADJUVANT (dose)	Efficacités visuelles			
		Sur dicotylédones		sur dicotylédones + graminées	
		T + 13 j	T + 24 j	T + 13 j	T + 24 j
LENTAGRAN A (1,5 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	90,0 %	90,0 %	50,0 %	50,0 %
LENTAGRAN A (0,75 l/ha)		88,3 %	63,3 %	50,0 %	33,3 %
LENTAGRAN A (0,75 l/ha)		90,0 %	90,0 %	50,0 %	50,0 %
MIKADO (1 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	93,3 %	96,0 %	88,3 %	90,0 %
MIKADO (0,5 l/ha)		25,0 %	56,7 %	33,3 %	66,7 %
MIKADO (0,5 l/ha)		97,7 %	96,3 %	86,7 %	86,7 %
LADDOK (3 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	98,0 %	97,7 %	50,0 %	50,0 %
LADDOK (1,5 l/ha)		91,0 %	84,3 %	43,3 %	43,3 %
LADDOK (1,5 l/ha)		95,7 %	97,0 %	46,7 %	50,0 %

Culture non traitée : 107 digitaires sanguines (*Digitaria sanguinalis*)/m²
 118 chénopodes blancs (*Chenopodium album*)/ m²
 27 renouées pâles (*Polygonum tomentosum*)/ m²
 3 amarantes réfléchies (*Amaranthus retroflexus*)/ m²

EXEMPLE 6

Comparaison au champ de l'efficacité de la spécialité adjuvante A (Adj. A) en association avec BETANAL PROGRESS® de AGREVO (phenmédiphame + desmédiphame + éthofumesate) sur pensées des champs (*Viola arvensis*) et mercuriales (*Mercurialis annua*), en culture de betteraves.

Les résultats sont rapportés au tableau V ci-après.

TABLEAU V

HERBICIDE (dose)	ADJUVANT (dose)	Efficacités visuelles	
		T + 8 j	T + 15 j
BETANAL PROGRESS (5 l/ha)		72,50 %	47,50 %
BETANAL PROGRESS (5 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	73,75 %	75,00 %
BETANAL PROGRESS (3,75 l/ha)		66,25 %	63,75 %
BETANAL PROGRESS (3,75 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	71,25 %	63,75 %
BETANAL PROGRESS (2,5 l/ha)		25,00 %	26,25 %
BETANAL PROGRESS (2,5 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	63,75 %	52,50 %
BETANAL PROGRESS (1,25 l/ha)		12,50 %	15,00 %
BETANAL PROGRESS (1,25 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	8,75 %	17,50 %

Culture non traitée : 32 pensées des champs/m²

15 mercuriales/m²

EXEMPLE 7

Comparaison au champ de l'efficacité de la spécialité adjuvante A (Adj. A) en association avec TARGA D+® de Rhône-Poulenc Agro (quizalofop éthyl isomère D) sur pois protéagineux.

Les résultats sont rapportés aux tableaux VI et VII ci-après.

TABLEAU VI :

HERBICIDE (dose)	ADJUVANT (dose)	Efficacités visuelles sur paturins		
		T + 10 j.	T + 30 j.	T + 51 j.
TARGA D+ (1,25 l/ha)		70,0%	83,3 %	76,7 %
TARGA D+ (1,25 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	80,0 %	85,0 %	80,0 %
TARGA D+ (1,25 l/ha)	Adj. A (2 l/ha)	80,0 %	86,7 %	83,3 %

TABLEAU VII :

HERBICIDE (dose)	ADJUVANT (dose)	Efficacités visuelles sur raygrass à T+ 9 j.
TARGA D+ (1,25 l/ha)		66,7 %
TARGA D+ (0,6 l/ha)		43,3 %
TARGA D+ (0,6 l/ha)	Adj. A (0,5 l/ha)	53,3 %
TARGA D+ (0,6 l/ha)	Adj. A (0,75 l/ha)	56,7 %
TARGA D+ (0,6 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	68,3 %

EXEMPLE 8

Comparaison au champ de l'efficacité de la spécialité adjuvante A (Adj. A) en association avec CYCOCEL C5® de BASF (chlorméquat chlorure + chlorure de choline) sur céréales à paille, variété SIDERAL très sensible à la verse.

Les résultats sont rapportés au tableau VIII ci-après :

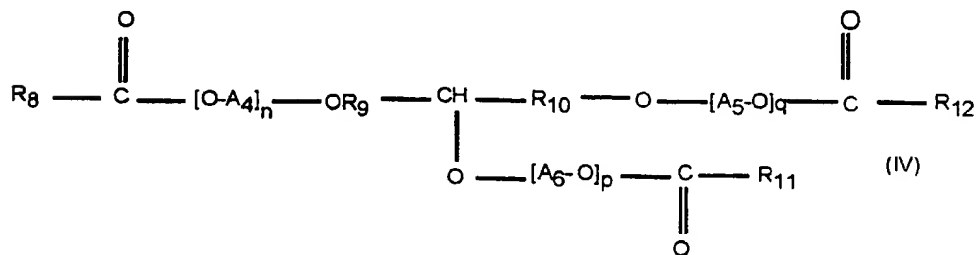
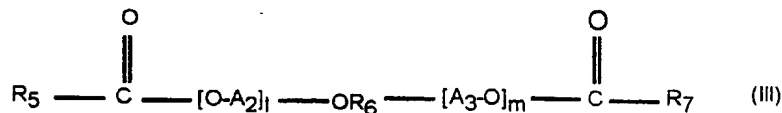
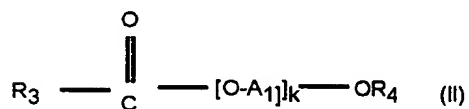
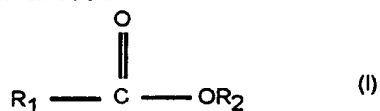
TABLEAU VIII :

RACCOURCIS- SEUR (dose)	ADJUVANT (dose)	Observations à T + 46 j.		
		Nb red'épis/m ²	Hauteur de plante	
			en cm	% du témoin
Culture non traitée		371	83,4	100 %
CYCOCEL C5 (2 l/ha)		361	80,9	- 3 %
CYCOCEL C5 (2 l/ha)	Adj. A (0,5 l/ha)	376	76,6	- 9 %
CYCOCEL C5 (2 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	395	74,6	- 10,5 %

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'une composition comprenant un mélange d'
 (i) au moins un ester d'acide gras ou d'acide gras alkoxylé ; et d'
 (ii) au moins un dérivé terpénique,
 en tant qu'adjuvant améliorant l'efficacité d'une substance active
 phytosanitaire, notamment herbicide, fongicide, insecticide ou régulatrice de
 croissance.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que
 l'ester d'acide gras ou d'acide gras alkoxylé répondent aux formules générales
 suivantes :



dans lesquelles R₁, R₃, R₅, R₇, R₈, R₁₁ et R₁₂ identiques ou
 différents représentent une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée,
 saturée ou insaturée ayant de 10 à 30 atomes de carbone,

- R₂, R₄, R₆, R₉ et R₁₀ identiques ou différents représentent une
 chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée ayant de 1 à
 11 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone,

- A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 et A_6 identiques ou différents représentent $(CH_2)_2$ ou $(CH_2)_3$ et
- le nombre total de molécules d'oxyde d'éthylène ou de propylène respectivement dans les formules II, III et IV précitées par $k, l+m, n+p+q$ est un nombre entier compris respectivement entre 5 et 20, 5 et 30 et 10 et 50.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que $R_1, R_3, R_5, R_7, R_8, R_{11}$ et R_{12} identiques ou différents représentent une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée en $C_{16}-C_{22}$.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que $R_1, R_3, R_5, R_7, R_8, R_{11}$ et R_{12} identiques ou différents représentent une chaîne hydrocarbonée insaturée.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que $R_1, R_3, R_5, R_7, R_8, R_{11}$ et R_{12} représentent une chaîne d'un acide gras obtenu à partir de l'huile de colza, de soja, de tournesol, de maïs, d'arachide, d'olive, de palme, de lin, de carthame, de coton, de sésame ou à partir du tall-oil.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que R_2, R_4, R_6, R_9 et R_{10} sont des groupes alkyle comprenant de 1 à 11 atomes de carbone.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé de la formule générale I est choisi parmi les esters méthylique, butylique, isobutylique et éthylhexylique d'un mélange d'acides gras insaturés.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé de formule générale I est un ester méthylique d'un mélange d'acide gras du tall-oil.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est un monoterpène ou un mélange de monoterpènes.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est choisi parmi les carbures terpéniques, les dérivés oxydés des carbures terpéniques, les alcools terpéniques, les aldéhydes et cétones terpéniques et leurs mélanges.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est un mélange de carbures terpéniques et d'alcools terpéniques.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est une huile de pin.

13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est une huile de pin à 90 % d'alcools terpéniques.

14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le mélange comprend de 80 à 20 % en poids, de préférence de 60 à 40 % en poids du composé (i) et de 20 à 80 % en poids, de préférence de 40 à 60 % en poids du composé (ii).

15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend :
(i) un ester méthylique d'un mélange d'acides gras du tall-oil ;
(ii) de l'huile de pin à 90 % d'alcools terpéniques.

16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend en outre un agent émulsifiant.

17. Utilisation d'un mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes dans une composition phytosanitaire, comprenant

17

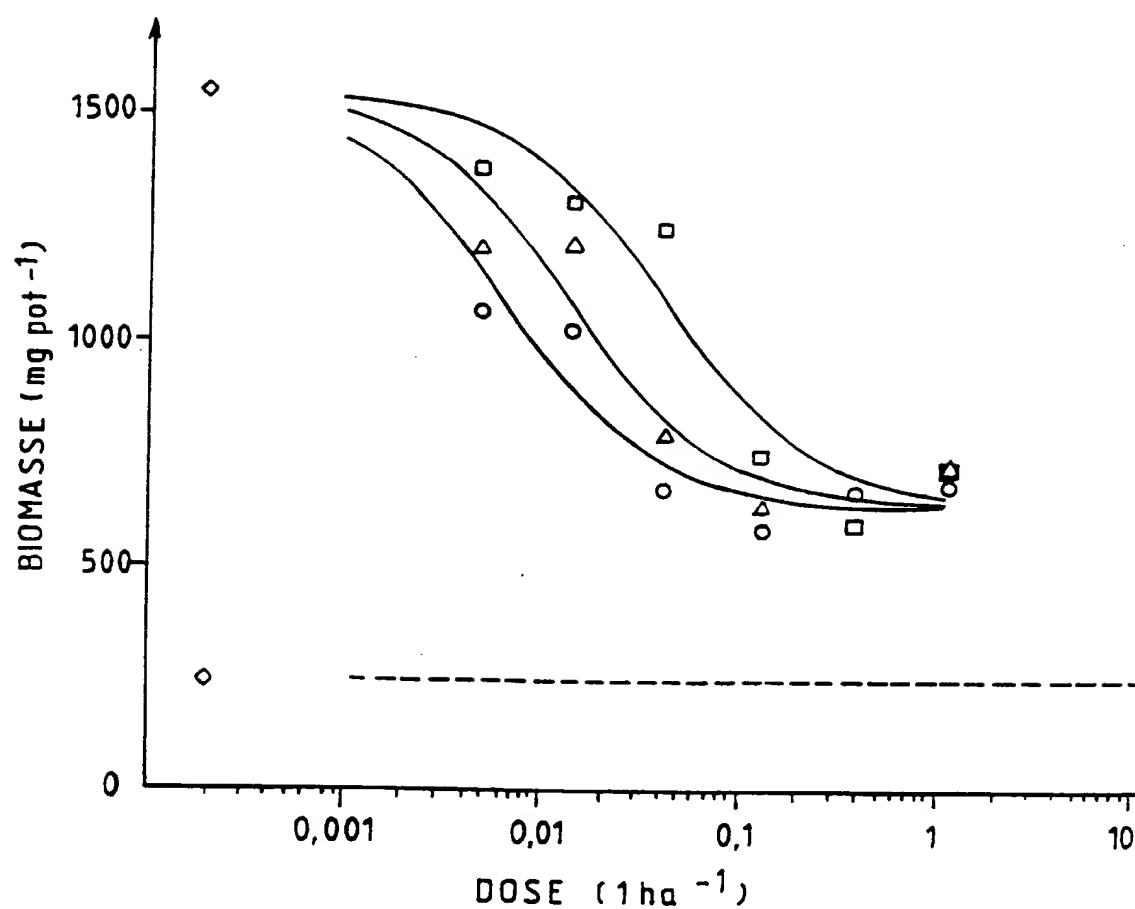
une substance active herbicide, fongicide, insecticide ou régulatrice de croissance.

18. Composition constituée d'un mélange

- d'au moins un ester d'acide gras alkoxylié de formule générale II, III ou IV selon la revendication 1, et
- d'au moins un dérivé terpénique.

19. Composition phytosanitaire, comprenant une substance active herbicide, fongicide, insecticide ou régulatrice de croissance et une composition adjuvante selon la revendication 18.

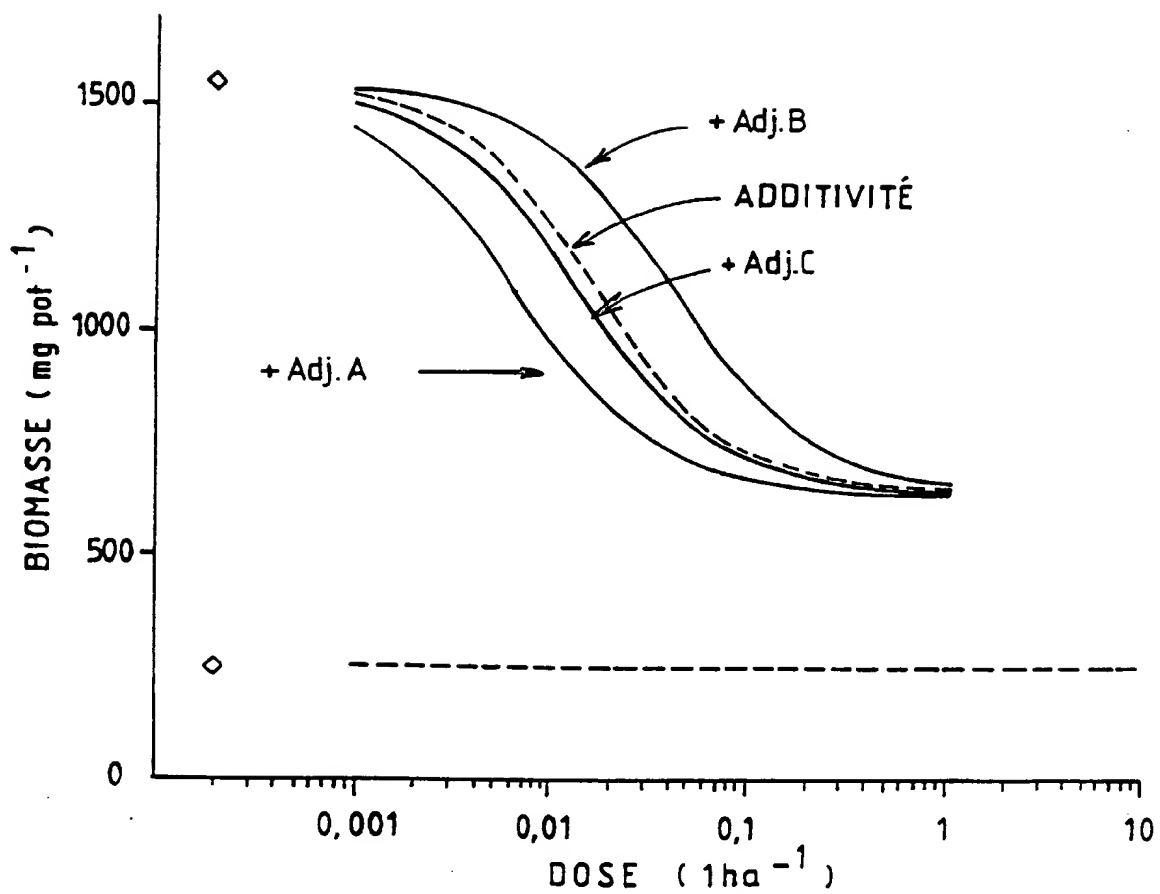
1 / 2



- + Adj. B
- △ + Adj. C
- + Adj. A
- ◇ témoins

FIG. 1

2 / 2

FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A01N37/06 A01N37/02 //(A01N37/06,61:00,65:00,31:06,31:04,
31:02),(A01N37/02,61:00,65:00,31:06,31:04,31:02)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BE 1 002 598 A (BIOLISSA) 9 April 1991	1-6, 9-11, 14, 16, 17
Y	see page 1, line 14 - line 21 see page 2, line 24 - line 29 see page 3, line 2 - line 6 see page 3, line 30 - line 35 see page 6, line 19 - line 20 see page 9, line 23 - line 25 --- -/-	7, 8, 12, 13, 15, 18, 19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 1998

Date of mailing of the international search report

03/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/FR 98/00096

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 95 17822 A (DERIVES RESINIQUE TERPENIQUE ;LAULHE JEAN PAUL (FR); DUFAU GHISLA) 6 July 1995 see page 1, line 1 - line 5 see page 1, line 21 - line 26 see page 2, line 23 - page 3, line 7 see page 3, line 21 - line 30 see page 4, line 27 - line 35 see claim 17 ---	12, 13, 15
Y	HAMILTON R J: "STRUCTURE AND GENERAL PROPERTIES OF MINERAL AND VEGETABLE OILS USED AS SPRAY ADJUVANTS" PESTICIDE SCIENCE, vol. 37, no. 2, pages 141-146, XP000381447 see page 142; table 2 see page 145, column 2, paragraph 2 - page 146, column 1, paragraph 4 see page 146, column 2, paragraph 2 ---	7, 8, 15
Y	US 5 580 567 A (ROBERTS JOHNNIE R) 3 December 1996 see column 3, line 5 - column 5, line 43 ---	18, 19
Y	FR 2 729 307 A (SEPPIC SA) 19 July 1996 cited in the application see page 1, line 3 - line 6 see page 2, line 21 - page 3, line 15 ---	18, 19
X	US 4 822 407 A (ESPOSITO JAMES E) 18 April 1989 see column 4; examples 1, 2 see column 5; examples 1, 2 ---	1, 9-14, 16, 17
X	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 73-20991U XP002043193 & JP 48 011 024 B (TOYO AEROSOL KOGYO KK) see abstract ---	1-6, 9-14, 16-19
X	FR 2 447 681 A (VALERE SARL ARSENE) 29 August 1980 see page 1, line 35 - page 2, line 7 see page 3, line 34 - line 39 ---	1-6, 9-11, 14, 17-19

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. Application No
PCT/FR 98/00096

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
X	WO 91 05472 A (SAFER INC) 2 May 1991 see page 3, line 3 - line 14 see page 3, line 23 - line 32 see page 4, line 2 - line 4 see page 7, line 27 - line 31 ---	1-6, 9-14, 16-19 2,18 1-19
X A	US 5 407 899 A (HOWELL BRADFORD S) 18 April 1995 see column 2, line 18 - line 34 see column 3, line 50 - line 64 see column 4, line 43 - line 59 see column 5, example ---	1-19
A	AU 75714 87 A (V H GUERRINI) 6 October 1988 see claim 1 see page 4, line 14 - line 18 see page 5, line 7 - line 26 see claim 5 ---	1-19
A	EP 0 517 569 A (DERIVES RESINIQUE TERPENIQUE) 9 December 1992 see the whole document ---	1-19
A	WO 94 24858 A (VICTORIAN CHEMICAL INTERNATION ;WILBUR ELLIS COMPANY (AU); KILLICK) 10 November 1994 see page 1, line 3 - line 7 see page 2, line 31 - page 3, line 3 ---	1-19
A	CA 1 187 409 A (CANADIAN PATENTS DEV;CANADA MAJESTY IN RIGHT OF) 21 May 1985 see page 1, line 1 - line 3 see page 2, line 14 - line 20 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. onal Application No

PCT/FR 98/00096

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
BE 1002598 A	09-04-1991	NONE	
WO 9517822 A	06-07-1995	FR 2714262 A AU 1388295 A EP 0735822 A	30-06-1995 17-07-1995 09-10-1996
US 5580567 A	03-12-1996	US 5393791 A US 5178795 A US 5741502 A	28-02-1995 12-01-1993 21-04-1998
FR 2729307 A	19-07-1996	AU 4543996 A CA 2209770 A EP 0804241 A WO 9622109 A	07-08-1996 25-07-1996 05-11-1997 25-07-1996
US 4822407 A	18-04-1989	NONE	
FR 2447681 A	29-08-1980	BE 888783 A	28-08-1981
WO 9105472 A	02-05-1991	US 5035741 A AT 141130 T CA 2069311 A DE 69028114 D DE 69028114 T EP 0495876 A JP 5501254 T US 5098468 A	30-07-1991 15-08-1996 14-04-1991 19-09-1996 03-04-1997 29-07-1992 11-03-1993 24-03-1992
US 5407899 A	18-04-1995	AU 666095 B AU 5194293 A CA 2111314 A	25-01-1996 22-09-1994 18-09-1994
AU 7571487 A	06-10-1988	AU 607922 B	21-03-1991
EP 0517569 A	09-12-1992	FR 2677222 A	11-12-1992
WO 9424858 A	10-11-1994	AU 6640094 A BR 9406529 A CA 2160896 A CN 1124913 A	21-11-1994 02-01-1996 10-11-1994 19-06-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00096

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9424858 A		GB 2291595 A, B JP 8509714 T NZ 265878 A US 5631205 A	31-01-1996 15-10-1996 22-09-1997 20-05-1997
CA 1187409 A	21-05-1985	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR 98/00096

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE IPC 6 A01N37/06 A01N37/02 //(A01N37/06,61:00,65:00,31:06,31:04,31:02),(A01N37/02,61:00,65:00,31:06,31:04,31:02) Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) IPC 6 A01N Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
X Y	BE 1 002 598 A (BIOLISSA) 9 avril 1991 (09.04.91) voir page 1, ligne 14 - ligne 21 voir page 2, ligne 24 - ligne 29 voir page 3, ligne 2 - ligne 6 voir page 3, ligne 30 - ligne 35 voir page 6, ligne 19 - ligne 20 voir page 9, ligne 23 - ligne 25 --	1-6, 9-11, 14, 16, 17 7, 8, 12, 13, 15, 18, 19
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents. <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.		
* Catégories spéciales de documents cités : "A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée 15 mai 1998 (15.05.98)		Date d'expédition du rapport de recherche 3 juin 1998 (03.06.98)
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS n° de télécopieur		Fonctionnaire autorisé n° de téléphone

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR 98/00096

C (suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
Y	WO 95 17822 A (DERIVES RESINIQUES TERPENIQUE; LAULHE JEAN PAUL (FR); DUFAU GHISLA 6 juillet 1995 voir page 1, ligne 1-ligne 5 voir page 1, ligne 21 - ligne 26 voir page 2, ligne 23 - page 3, ligne 7 voir page 3, ligne 21 - ligne 30 voir page 4, ligne 27 - ligne 35 voir revendication 17	12, 13, 15
Y	HAMILTON R J: "STRUCTURE AND GENERAL PROPERTIES OF MINERAL AND VEGETABLE OILS USED AS SPRAY ADJUVANTS" PESTICIDE SCIENCE, vol. 37, no.2 pages 141-146, XP000381447 voir page 142,; tableau 2 voir page 145, colonne 2, alinéa 2 - page 146, colonne 1, alinéa 4, voir page 146, colonne 2, alinéa 2	7,8,15
Y	US 5 580 567 A (ROBERT JOHNNIE R) 3 décembre 1996 (03.12.96), voir colonne 3, ligne 5 - colonne 5, ligne 43	18, 19
Y	FR 2 729 307 A (SEPPIC SA) 19 juillet 1996 (19.07.96), cité dans la demande voir page 1, ligne 3 - ligne 6 voir page 2, ligne 21 - page 3, ligne 15	18,19
X	US 4 822 407 A (ESPOSITO JAMES E) 18 avril 1989 (18.04.89) voir colonne 4; exemples 1,2 voir colonne 5; exemples 1,2	1, 9-14, 16,17
X	DATABASE WPI section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 73-20991U XP002043193 & JP 48 011 024 B (TOYO AEROSOL KOGYO KK) voir abrégé	1-6 9-14,16-19
X	FR 2 447 681 A (VALERE SARL ARSENE) 29 août 1980 (29.08.80), voir page 1, ligne 35 - page 2, ligne 7, voir page 3, ligne 34 - ligne 39	1-6, 9-11,
X	WO 91 05472 A (SAFER INC) 2 mai 1991 (02.05.91) voir page 3, ligne 3 - ligne 14 voir page 3, ligne 23 - ligne 32 voir page 4, ligne 2 - ligne 4 voir page 7, ligne 27 - ligne 31	1-6, 9-14, 16-19 14,17-19
X		2,18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR 98/00096

C (suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
A	US 5 407 899 A (HOWELL BRADFORD S) 18 avril 1995 (18.04.95), voir colonne 2, ligne 18 - ligne 34 voir colonne 3, ligne 50 - ligne 64 voir colonne 4, ligne 43 - ligne 59 voir colonne 5, exemple	1-19
A	-- AU 75714 87 A (V H GUERRINI) 6 octobre 1988 (16.10.88), voir revendication 1, voir page 4, ligne 14 - ligne 18, voir page 5, ligne 7 - ligne 26, voir revendication 5	1-19
A	-- EP 0 517 569 A (DERIVES RESINIQUE TERPENIQUE) 9 décembre 1992 (09.12.92) voir tout le document	1-19
A	-- WO 94 24858 A VICTORIAN CHEMICAL INTERNATIONAL; WILBUR ELLIS COMPANY (AU); KILLICK) 10 novembre 1994 (10.11.94), voir page 1, ligne 3 - ligne 7 voir page 2, ligne 31 - page 3, ligne 3	1-19
A	-- CA 1 187 409 A (CANADIAN PATENTS DEV; CANADA MEJESTY IN RIGHT OF) 21 mai 1985 (21.05.85) voir page 1, ligne 1- ligne 3 voir page 2, ligne 14 - ligne 20	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 98/00096

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
BE 1002598 A	09-04-1991	AUCUN	
WO 9517822 A	06-07-1995	FR 2714262 A AU 1388295 A EP 0735822 A	30-06-1995 17-07-1995 09-10-1996
US 5580567 A	03-12-1996	US 5393791 A US 5178795 A US 5741502 A	28-02-1995 12-01-1993 21-04-1998
FR 2729307 A	19-07-1996	AU 4543996 A CA 2209770 A EP 0804241 A WO 9622109 A	07-08-1996 25-07-1996 05-11-1997 25-07-1996
US 4822407 A	18-04-1989	AUCUN	
FR 2447681 A	29-08-1980	BE 888783 A	28-08-1981
WO 9105472 A	02-05-1991	US 5035741 A AT 141130 T CA 2069311 A DE 69028114 D DE 69028114 T EP 0495876 A JP 5501254 T US 5098468 A	30-07-1991 15-08-1996 14-04-1991 19-09-1996 03-04-1997 29-07-1992 11-03-1993 24-03-1992
US 5407899 A	18-04-1995	AU 666095 B AU 5194293 A CA 2111314 A	25-01-1996 22-09-1994 18-09-1994
AU 7571487 A	06-10-1988	AU 607922 B	21-03-1991
EP 0517569 A	09-12-1992	FR 2677222 A	11-12-1992
WO 9424858 A	10-11-1994	AU 6640094 A BR 9406529 A CA 2160896 A CN 1124913 A	21-11-1994 02-01-1996 10-11-1994 19-06-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/FR 98/00096

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9424858 A		GB 2291595 A, B JP 8509714 T NZ 265878 A US 5631205 A	31-01-1996 15-10-1996 22-09-1997 20-05-1997
CA 1187409 A	21-05-1985	AUCUN	